

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
22. Januar 2004 (22.01.2004)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2004/007413 A1

(51) Internationale Patentklassifikation: C07C 45/62, 49/04

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2003/007600

(22) Internationales Anmeldedatum:
14. Juli 2003 (14.07.2003)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
102 31 945.6 15. Juli 2002 (15.07.2002) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): BASF AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; 67056 Ludwigshafen (DE).

(72) Erfinder; und

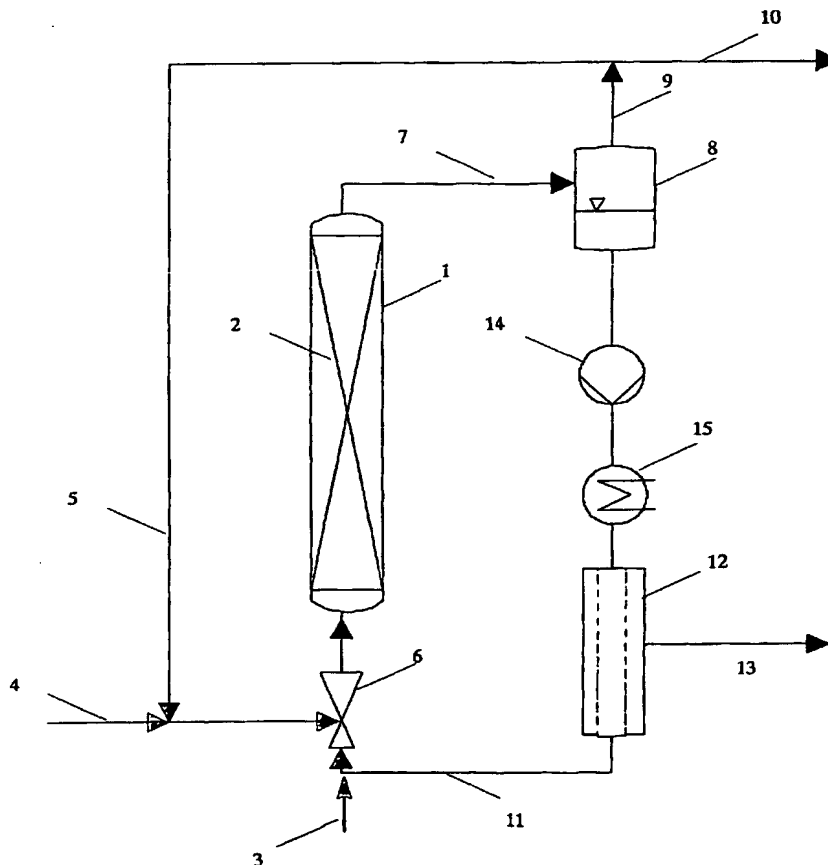
(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): GÖBBEL, Hans-Georg [DE/DE]; Im Mosenborn 33, 67169 Kallstadt (DE). KAIBEL, Gerd [DE/DE]; Robert-Bosch-Str. 4, 68623 Lampertheim (DE). MILLER, Christian [DE/DE]; Franz-Fuch-Strasse 3, 67152 Ruppertsberg (DE). DOBLER, Walter [DE/DE]; Kurpfalzring 38, 68723 Schwetzingen (DE). DIRNSTEINER, Thomas [DE/DE]; Kapuzinerstrasse 50, 55116 Mainz (DE). HAHN, Thilo [DE/DE]; Pielachtalstr. 14, 67071 Ludwigshafen (DE). BREUER, Klaus [DE/DE]; Ziegeleistr. 10, 67122 Altrip (DE). AQUILA, Werner [DE/DE]; Meissener Weg 35, 68309 Mannheim (DE).

(74) Anwalt: KINZEBACH, Werner; Reitstötter, Kinzebach & Partner (GbR), Sternwartstr. 4, 81679 München (DE).

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

(54) Title: METHOD FOR THE PRODUCTION OF TETRAHYDROGERANYLACETONE

(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON TETRAHYDROGERANYLACETON



(57) Abstract: A method for the production of tetrahydrogeranylacetone is disclosed, whereby pseudoionone, geranylacetone and/or dihydrogeranylacetone in the liquid phase, in which particles of a catalyst, for the preferential hydrogenation of carbon-carbon double bonds before carbon-oxygen double bonds, are suspended, is fed through a device along in the presence of a gas comprising hydrogen, said device preventing the transport of the catalyst particles.

(57) Zusammenfassung:

Beschrieben wird ein Verfahren zur Herstellung von Tetrahydrogeranylacetone, bei dem man Pseudoionon, Geranylacetone und/oder Dihydrogeranylacetone in flüssiger Phase, in der Teilchen eines Katalysators suspendiert sind, der zur präferentiellen Hydrierung von Kohlenstoff-Kohlenstoff-Doppelbindungen vor Kohlenstoff-Sauerstoff-Doppelbindungen fähig ist, in Gegenwart eines wasserstoffhaltigen Gases durch eine Vorrichtung führt, welche den Transport der Katalysatorteilchen hemmt.



(81) **Bestimmungsstaaten (national):** AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) **Bestimmungsstaaten (regional):** ARIPO-Patent (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ,

TM), europäisches Patent (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

Verfahren zur Herstellung von Tetrahydrogeranylacetone

Beschreibung

5

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Tetrahydrogeranylacetone durch selektive Hydrierung von Pseudojonon, Geranylacetone und/oder Dihydrogeranylacetone.

10 Tetrahydrogeranylacetone (THGAC, Hexahydropseudojonon) wird als Ausgangsstoff für die Herstellung von Isophytol verwendet, welches seinerseits als Edukt für die Herstellung von Vitamin E und Vitamin K eingesetzt wird (s. z.B. Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 5th ed. on CD-Rom, "Vitamins", chapter 4.11).

15

Die GB 788,301 beschreibt ein Verfahren zur Herstellung von THGAC bei dem im letzten Schritt Geranylacetone oder Dihydrogeranylacetone (Tetrahydropseudojonon) zu THGAC hydriert wird.

20 Prinzipiell sollte THGAC auch durch Hydrierung von Pseudojonon zugänglich sein, das durch Umsetzung von Citral mit Aceton oder durch Umsetzung von Dihydrolinalool mit Diketen oder mit Isopropenylmethylether hergestellt werden kann (s. Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, loc. cit.). Bei der Herstellung von

25 THGAC aus Pseudojonon stellt sich jedoch das Problem, dass drei olefinische Doppelbindungen in Gegenwart einer Ketocarbonylgruppe selektiv hydriert werden müssen (siehe Schema 1).

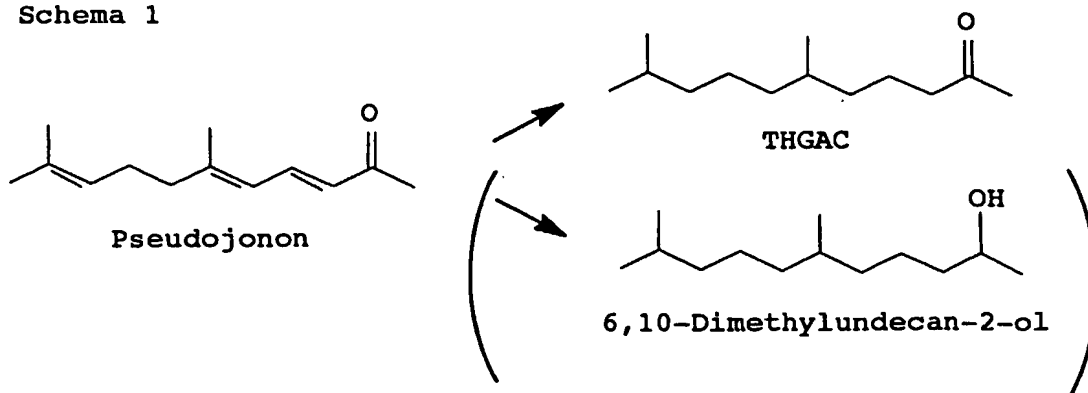
Schema 1

30

35

40

45



2

Katalytische Hydrierungen an heterogenen Katalysatoren werden vielfach unter Einsatz von Festbettreaktoren durchgeführt, um die Vorzüge einer kontinuierlichen Verfahrensführung zu erhalten. Allerdings müssen dafür speziell präparierte Katalysatoren hergestellt und eingesetzt werden, die bei Verlust der Aktivität - oft bereits nach kürzeren Standzeiten - in aufwändiger Weise ausgetauscht oder regeneriert werden müssen, was in der Regel nicht nur mit der Abstellung der Hydrieranlage, sondern auch der nachfolgenden Aufarbeitungsstufen verbunden ist.

10

Alternativ kann eine heterogen katalysierte Hydrierung in Form einer Suspensionsreaktion durchgeführt werden, wobei der Hydrierkatalysator durch Zufuhr mechanischer Energie z.B. in einem Rührkessel in einer Flüssigphase suspendiert wird, vgl. z.B. Ullmanns Encyklopädie der technischen Chemie, 4. Aufl. Band 13, 1997, S. 138, Verlag Chemie Weinheim. Eine Erhöhung der Energiezufuhr über den zur Suspendierung erforderlichen Betrag führt zu keiner nennenswerten Verbesserung des Stofftransports der zu hydrierenden Moleküle an die Oberfläche der Katalysatorteilchen, da die erzielbare Relativgeschwindigkeit zwischen Katalysatorteilchen und Flüssigphase die Sedimentationsgeschwindigkeit nur unwesentlich übersteigt. Fließ- oder Wirbelbettreaktoren gestatten zwar höhere Relativgeschwindigkeiten, erfordern aber die Verwendung deutlich größerer Katalysatorteilchen, damit im Betrieb ein mehr oder weniger stark expandiertes Katalysatorbett vorliegt. Die geringere volumenbezogene Oberfläche größerer Katalysatorteilchen limitiert aber den Stoffumsatz und kompensiert so den Effekt der höheren Relativgeschwindigkeit.

30 Die US 5,939,589 beschreibt ein Verfahren zur Durchführung von katalytischen Reaktionen, bei dem eine flüssige Phase, in der ein Katalysator suspendiert vorliegt, und eine Gasphase im Reaktor durch eine Vorrichtung geführt werden, die Öffnungen oder Kanäle mit einem hydraulischen Durchmesser von 0,5 bis 20 mm aufweist. Beschrieben wird die Hydrierung von Hydrodehydroxylalool zu Hydroxylalool und weiter zu Tetrahydroxylalool. Hydrodehydroxylalool enthält lediglich eine Dreifachbindung als zu hydrierende funktionelle Gruppe, so dass der Fachmann dieser Schrift keine Anregung bezüglich einer selektiven Hydrierung entnommen hätte.

40

Der vorliegenden Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde ein Verfahren zur Herstellung von THGAC aus Pseudojonon, Geranylaceton und/oder Dihydrogeranylaceton bereitzustellen, das eine hohe Selektivität bezüglich der Hydrierung der C-C-Doppelbindungen aufweist, d.h. bei dem die Bildung des 6,10-Dimethylundecanols unter Reduktion der Carbonylgruppe möglichst unterdrückt ist, und das die

3

Vorteile einer hohen Raum-Zeit-Ausbeute und eines einfachen Katalysator austausches vereint.

Die Aufgabe wird erfindungsgemäß gelöst durch ein Verfahren, bei dem man Pseudojonon, Geranylaceton und/oder Dihydrogeranylaceton, vorzugsweise Pseudojonon, in flüssiger Phase, in der Teilchen eines Katalysators suspendiert sind, der zur präferentiellen Hydrierung von Kohlenstoff-Kohlenstoff-Doppelbindungen vor Kohlenstoff-Sauerstoff-Doppelbindungen fähig ist, in Gegenwart eines wasserstoffhaltigen Gases durch eine Vorrichtung führt, welche den Transport der Katalysatorteilchen hemmt.

Beim erfindungsgemäßen Verfahren wird eine höhere Relativgeschwindigkeit der Flüssigphase gegenüber den Katalysatorteilchen erzeugt, weil der Transport der Katalysatorteilchen durch geeignete Mittel, wie Einbauten in einem Reaktor, gehemmt wird, d.h. die Partikel werden gegenüber der umgebenden Flüssigkeit stärker zurückgehalten. In Verbindung mit der hohen volumenbezogenen Oberfläche der suspendierten Partikel werden im Ergebnis hohe Raum-Zeit-Ausbeuten erzielt.

Eine geeignete Vorrichtung zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens ist in der EP-A 798 039 beschrieben.

Die den Transport der Katalysatorteilchen hemmende Vorrichtung weist vorzugsweise Öffnungen oder Kanälen auf, deren hydraulischer Durchmesser das 2- bis 2000-fache, insbesondere das 5- bis 500-fache, besonders bevorzugt das 5- bis 100-fache des mittleren Durchmessers der Katalysatorteilchen beträgt.

Der hydraulische Durchmesser ist eine dem Fachmann geläufige Kenngröße zur Beschreibung des Äquivalentdurchmessers nicht-kreisrunder Kanalstrukturen. Der hydraulische Durchmesser einer Öffnung ist als Quotient des 4-fachen Querschnitts der Öffnung und deren Umfang definiert. Bei Kanälen mit einem Querschnitt in Gestalt eines gleichschenkeligen Dreiecks lässt sich der hydraulische Durchmesser als

$$\frac{2bh}{b + 2s}$$

40

$$b + 2s$$

beschreiben, worin b für die Basis, h für die Höhe und s für die Schenkellänge des Dreiecks steht.

45

4

Die Öffnungen oder Kanäle geeigneter Vorrichtungen weisen im Allgemeinen einen hydraulischen Durchmesser von 0,5 bis 20 mm, vorzugsweise 1 bis 10 mm, besonders bevorzugt 1 bis 3 mm, auf.

- 5 Üblicherweise verwendet man Katalysatorteilchen eines mittleren Durchmessers von 0,0001 bis 2 mm, bevorzugt von 0,001 bis 1 mm, besonders bevorzugt von 0,005 bis 0,1 mm.

- Die den Transport der Katalysatorteilchen hemmende Vorrichtung
10 kann aus einer Schüttung, einem Gestrick, einer offenzelligen Schaumstruktur, vorzugsweise aus Kunststoff z.B. Polyurethan oder Melaminharz, oder Keramik, oder einem Packungselement, wie es grundsätzlich, d.h. seiner geometrischen Form nach, bereits aus der Destillations- und Extraktionstechnik bekannt ist, bestehen.
15 Für Zwecke der vorliegenden Erfindung haben die Packungen jedoch grundsätzlich einen wesentlich, regelmäßig um den Faktor 2 bis 10 kleineren hydraulischen Durchmesser als vergleichbare Einbauten im Bereich der Destillations- und Extraktionstechnik.

- 20 Als Packungselemente eignen sich insbesondere Metallgewebepackungen bzw. Drahtgewebepackungen, z.B. der Bauart Montz A3, Sulzer BX, DX und EX. Anstelle von Metallgewebepackungen können auch Packungen aus anderen gewebten, gewirkten oder gefilzten Materialien verwendet werden. Weiterhin eignen sich Packungen ebener
25 oder gewellter Bleche, bevorzugt ohne Perforation oder andere größere Öffnungen, beispielsweise entsprechend den Bauarten Montz B1 oder Sulzer Mellapak. Vorteilhaft sind auch Packungen aus Streckmetall, wie z.B. Packungen des Typs Montz BSH. Entscheidend für die Eignung einer Packung im Rahmen der vorliegenden Erfindung ist nicht deren Geometrie, sondern die für die Stromführung
30 entstehenden Öffnungsgrößen bzw. Kanalbreiten in der Packung.

- In einer bevorzugten Ausführungsform weisen die der Flüssigphase zugewandten Oberflächen der Vorrichtung eine Rauigkeit im Bereich des 0,1 bis 10-fachen, vorzugsweise des 0,5- bis 5-fachen,
35 des mittleren Durchmessers der Katalysatorteilchen auf. Bevorzugt sind Materialien, deren Oberflächen einen Mittelrauwert R_a (bestimmt nach DIN 4768/1) von 0,001 bis 0,01 mm aufweisen. Eine entsprechende Oberflächenrauigkeit kann bei Verwendung von
40 Drahtgewebepackungen aus Edelstahl durch thermische Behandlung in Gegenwart von Sauerstoff erreicht werden, z.B. indem man das Gewebe an der Luft bei einer Temperatur von etwa 800 °C tempert.

- Die Flüssigphase enthält vorzugsweise wenigstens 80 Gew.-%, insbesondere wenigstens 90 Gew.-% Pseudojonon, d.h. sie enthält vorzugsweise keine größeren Mengen Verdünnungsmittel. Obgleich nicht

5

bevorzugt, kann die Flüssigphase aber Verdünnungsmittel, wie z.B. C₁-C₄-Alkanole, z.B. Methanol enthalten.

Als wasserstoffhaltiges Gas verwendet man in der Regel Wasserstoffgas mit einer Reinheit von wenigstens 99,5 Vol.-%. Es wird in wenigstens stöchiometrischer Menge, bezogen auf die in der Flüssigphase enthaltene Carbonylverbindung eingesetzt, meist in einem Überschuß von 1 bis 20 %.

- 10 Als Katalysator kann ein handelsüblicher Suspensionskatalysator verwendet werden, der zur präferentiellen Hydrierung von Kohlenstoff-Kohlenstoff-Doppelbindungen vor Kohlenstoff-Sauerstoff-Doppelbindungen fähig ist. Es eignen sich besonders solche Katalysatoren, die als Aktivkomponente mindestens Palladium enthalten.
- 15 Neben Palladium kann der Katalysator auch weitere Aktivkomponenten, wie beispielsweise Zink, Cadmium, Platin, Silber oder ein Seltenerdmetall wie Cer, enthalten. Der Katalysator kann in metallischer und/oder oxidischer Form eingesetzt werden. Vorzugsweise sind die Aktivkomponenten auf einem Trägermaterial aufgebracht.
- 20 Als Trägermaterialien eignen sich beispielsweise SiO₂, TiO₂, ZrO₂, Al₂O₃ oder Kohlenstoff wie Graphite, Ruße oder Aktivkohle. Aktivkohle ist aufgrund ihrer leichten Suspendierbarkeit bevorzugt. Der Gehalt an Palladium beträgt vorzugsweise 0,1 bis 10 Gew.-%, insbesondere 0,5 bis 7 Gew.-% und besonders bevorzugt
- 25 2 bis 6 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des Katalysators.

Das suspendierte Katalysatormaterial kann mit Hilfe gebräuchlicher Techniken in die Flüssigphase eingebracht und darin verteilt werden.

30

Bei der den Transport der Katalysatorteilchen hemmenden Vorrichtung handelt es sich üblicherweise um Einbauten in einem Reaktor, die so angeordnet sind, dass das Reaktionsgemisch beim Passieren des Reaktors durch die Vorrichtung gezwängt wird, d.h. die Einbauten füllen in der Regel den gesamten freien Querschnitt des

35 Reaktors. Die Einbauten erstrecken sich vorzugsweise, aber nicht notwendigerweise über die gesamte Ausdehnung des Reaktors in Strömungsrichtung der Flüssigphase.

- 40 Es eignen sich verschiedene Reaktorformen, wie Strahldüsenreaktoren, Blasensäulen oder Rohrbündelreaktoren. Davon sind eine vertikal angeordnete Blasensäule oder ein Rohrbündelreaktor, bei dem die Einbauten in den einzelnen Rohren untergebracht sind, besonders geeignet.

45

6

Das wasserstoffhaltige Gas und die Flüssigphase werden bevorzugt im Gleichstrom, vorzugsweise entgegen der Richtung der Schwerkraft, durch den Reaktor geführt. Die Gasphase wird beispielsweise mittels einer Injektordüse innig mit der Flüssigphase 5 durchmischt. Die Leerrohrgeschwindigkeit der Flüssigphase beträgt vorzugsweise mehr als $100 \text{ m}^3/\text{m}^2\text{h}$, insbesondere 100 bis $250 \text{ m}^3/\text{m}^2\text{h}$, die der Gasphase mehr als $100 \text{ Nm}^3/\text{m}^2\text{h}$, insbesondere 100 bis $250 \text{ Nm}^3/\text{m}^2\text{h}$. Um ausreichend hohe Leerrohrgeschwindigkeiten zu erzielen, ist es bevorzugt, Teilströme der Gas- und Flüssigphase, die 10 den Reaktor verlassen, zurückzuführen.

Die im Hydrier austrag suspendierten Katalysatorteilchen werden durch übliche Verfahren abgetrennt, z.B. durch Sedimentation, Zentrifugation, Kuchenfiltration oder Querstromfiltration.

15

Das Verfahren wird vorzugsweise bei einem Druck von 1 bis 100 bar, besonders bevorzugt von 1 bis 50 bar und insbesondere von 1 bis 20 bar durchgeführt. Die Reaktionstemperatur beträgt vorzugsweise 20 bis 150°C , besonders bevorzugt 20 bis 120°C und insbesondere 20 40 bis 80°C .

Das erfindungsgemäße Verfahren wird durch die beigefügte Figuren und das nachstehende Beispiel näher veranschaulicht.

25 Figur 1 zeigt schematisch eine zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens geeignete Anlage mit einem Reaktor (Blasensäule) 1 mit einer Packung 2, die den Transport der Katalysatorteilchen hemmt. In den Reaktor werden über die Leitungen 3 Flüssigkeit und über die Leitung 4 Wasserstoffgas eingeführt. Das Kreisgas 5 30 wird mittels der Mischdüse 6 mit Frischgas und der durch die Pumpe 14 im Kreis geführten Suspension 11 eingemischt. Der Reaktorausstrag wird über die Leitung 7 in das Abscheidegefäß 8 gefahren, in dem die Gasphase abgeschieden und über Leitung 9 abgeführt wird. Von dieser Gasmenge wird zur Begrenzung der Auf- 35 pegelung von gasförmigen Verunreinigungen ein Teilstrom über die Leitung 10 entnommen und die verbleibende Restmenge über die Leitung 5 in den Reaktor geführt. Der suspendierte Katalysator verbleibt im Reaktorsystem, indem er über einen Querstromfilter 12 zurückgehalten und nur katalysatorfreie Flüssigphase über die 40 Leitung 13 austritt und entnommen wird. Über den Wärmetauscher 15 kann die Temperatur im Reaktorsystem gezielt eingestellt werden.

Figur 2 zeigt schematisch eine Lage eines gefalteten Gewebes. Erfindungsgemäß verwendbare Packungen werden erhalten, wenn mehrere 45 dieser Lagen übereinander angeordnet werden. Jede Lage umfasst

7

Kanäle mit einem Querschnitt in Gestalt eines gleichschenkeligen Dreiecks mit der Schenkellänge s , der Basis b und der Höhe h .

Beispiele

5

Man verwendete eine Anlage wie in Fig. 1 dargestellt, die eine mit einer Gewebepackung vom Typ Montz A3 1200 bestückte Blasen-säule (1000 mm Länge, 27,3 mm Durchmesser) umfasste. Die Packung bestand aus übereinander angeordneten Lagen eines Gewebe von
10 Edelstahldrähten, das so gefalzt war, dass Kanäle mit einem Querschnitt in Gestalt eines gleichschenkeligen Dreiecks gebildet werden, wobei die Schenkellänge 3,1 mm, die Basis 5,1 mm und die Höhe 1,8 mm betrug, entsprechend einem hydraulischen Durchmesser von 1,62 mm.

15

Pseudojonon (97 gew.-%ig) mit dem darin suspendierten Katalysator und Wasserstoffgas wurden im Gleichstrom mit einer Leerrohrgeschwindigkeit von $200 \text{ m}^3/\text{m}^2\cdot\text{h}$ von unten in den gepackten Reaktor eingebracht. Als Katalysator wurde ein handelsüblicher Pd-Kohle-
20 Suspensionskatalysator mit einem Gehalt von 5 % Palladium auf Aktivkohle und einer mittleren Korngröße von $50 \mu\text{m}$ verwendet.

Beispiel 1

25 Die Reaktion erfolgte kontinuierlich unter einem Wasserstoffdruck von 10 bar und bei einer Temperatur von 100°C . Man erhielt einen Umsatz von mehr als 99,9 %, wobei Tetrahydrogeranylaceton mit einer Selektivität von mehr als 96 %, bezogen auf die Gesamtproduktmenge, gebildet wurde. Die Selektivität zu 6,10-Dimethylunde-
30 can-2-ol betrug 3 %. Die Katalysatorbelastung betrug $2,5 \text{ kg}_{\text{Pseudojonon}}/(\text{kg}_{\text{Katalysator}}\cdot\text{h})$; die Raum-Zeit-Ausbeute betrug $500 \text{ kg}_{\text{Pseudojonon}}/(\text{m}^3\cdot\text{h})$.

Beispiel 2

35

Die Reaktion erfolgte kontinuierlich unter einem Wasserstoffdruck von 10 bar und bei einer Temperatur von 60°C . Man erhielt einen Umsatz von mehr als 99,9 %, wobei Tetrahydrogeranylaceton mit einer Selektivität von mehr als 96 %, bezogen auf die Gesamtpro-
40 duktmenge, gebildet wurde. Die Selektivität zu 6,10-Dimethylundecan-2-ol betrug 0,3 %. Die Katalysatorbelastung betrug $2,5 \text{ kg}_{\text{Pseudojonon}}/(\text{kg}_{\text{Katalysator}}\cdot\text{h})$; die Raum-Zeit-Ausbeute betrug $500 \text{ kg}_{\text{Pseudojonon}}/(\text{m}^3\cdot\text{h})$.

45

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von Tetrahydrogeranylaceton, bei
5 dem man Pseudojonon, Geranylaceton und/oder Dihydrogeranylaceton in flüssiger Phase, in der Teilchen eines Katalysators suspendiert sind, der zur präferentiellen Hydrierung von Kohlenstoff-Kohlenstoff-Doppelbindungen vor Kohlenstoff-Sauerstoff-Doppelbindungen fähig ist, in Gegenwart eines wasserstoffhaltigen Gases durch eine Vorrichtung führt, welche den
10 Transport der Katalysatorteilchen hemmt.
2. Verfahren nach Anspruch 1, wobei die Aktivkomponente des Katalysators Palladium enthält.
- 15 3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, wobei die den Transport der Katalysatorteilchen hemmende Vorrichtung Öffnungen oder Kanälen aufweist, deren hydraulischer Durchmesser das 2- bis 2000-fache des mittleren Durchmessers der Katalysatorteilchen beträgt.
- 20 4. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei man Katalysatorteilchen eines mittleren Durchmessers von 0,0001 bis 2 mm verwendet.
- 25 5. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei man als die den Transport der Katalysatorteilchen hemmende Vorrichtung eine Schüttung, ein Gestrück, eine offenzellige Schaumstruktur oder ein Packungselement verwendet.
- 30 6. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei man die Flüssigphase und das wasserstoffhaltige Gas mit einer Leerrohrgeschwindigkeit von mehr als 100 m³/m²h durch die den Transport der Katalysatorteilchen hemmende Vorrichtung führt.
- 35 7. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei die der Flüssigphase zugewandten Oberflächen der Vorrichtung eine Rauigkeit im Bereich des 0,1 bis 10-fachen des mittleren Durchmessers der Katalysatorteilchen aufweisen.
- 40 8. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei die Flüssigphase wenigstens 80 Gew.-% Pseudojonon umfasst.

9

9. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass der Reaktionsdruck 1 bis 100 bar beträgt.

5 10. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Reaktionstemperatur 20 bis 120°C beträgt.

10

15

20

25

30

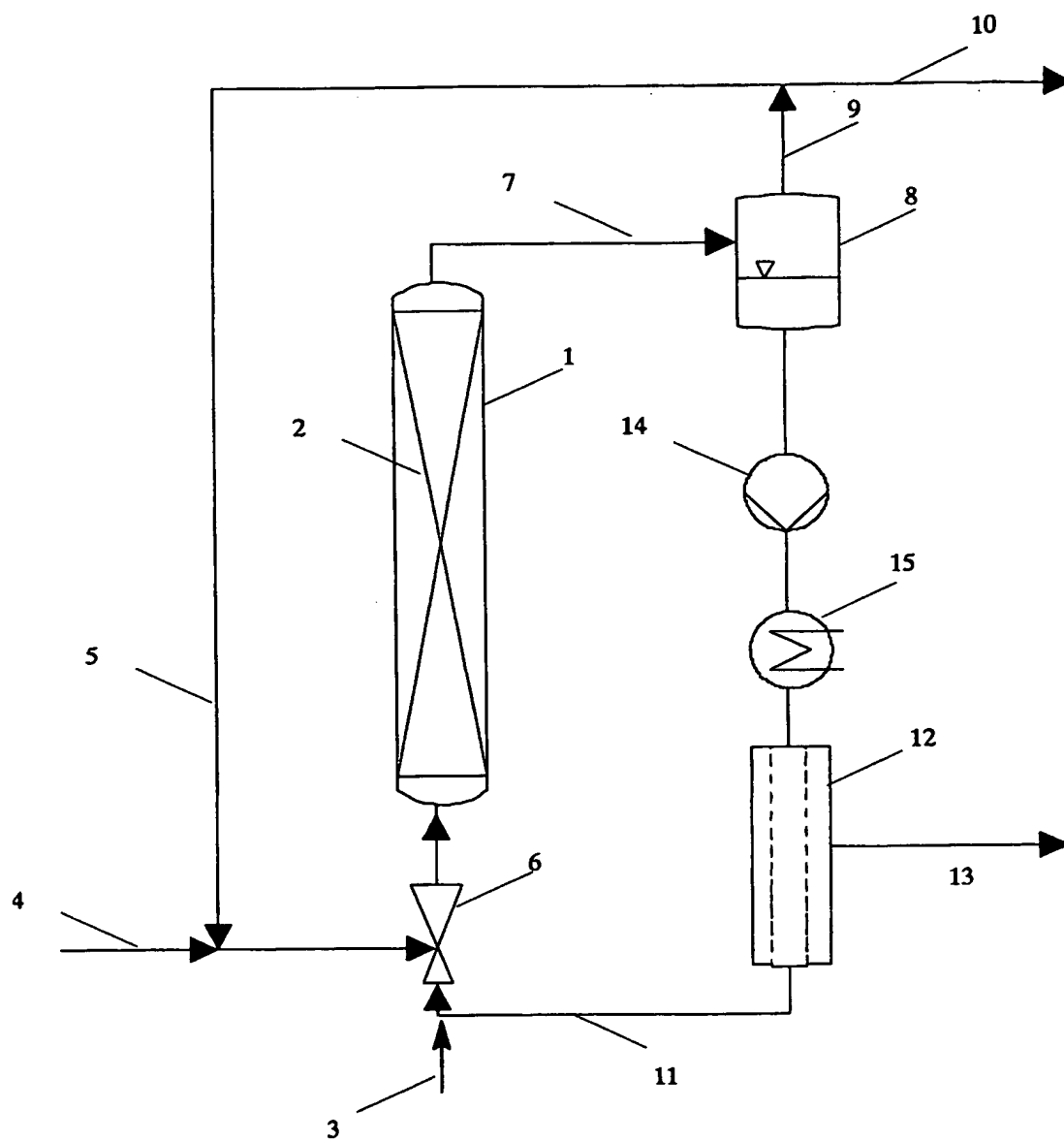
35

40

45

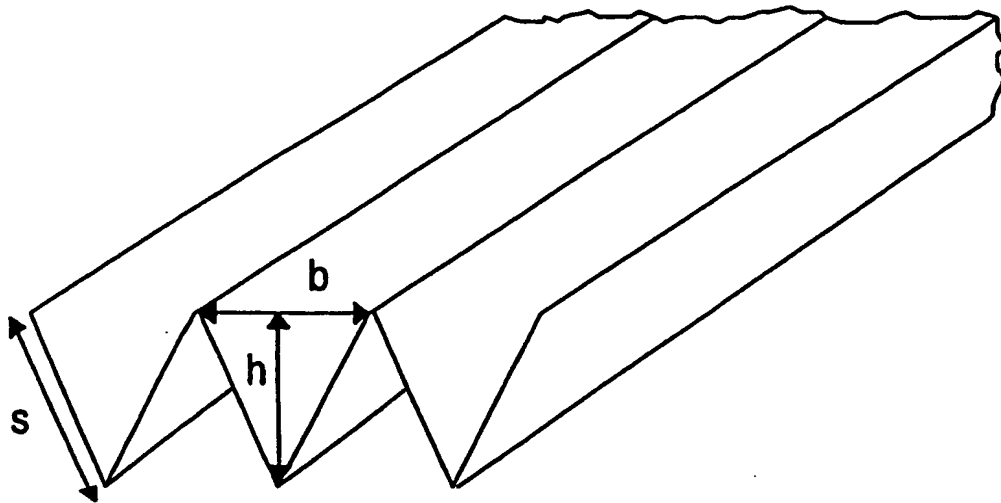
1/2

Fig. 1



2/2

Fig. 2



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International No.

PCT/EP 03/07600

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
 IPC 7 C07C45/62 C07C49/04

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
 IPC 7 C07C

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	EP 0 798 039 A (BASF AG) 1 October 1997 (1997-10-01) cited in the application the whole document ---	1-10
Y	EP 0 947 493 A (BASF AG) 6 October 1999 (1999-10-06) the whole document ---	1-10
Y	DD 226 872 A (BITTERFELD CHEMIE) 4 September 1985 (1985-09-04) claims; figure 1 ---	1-10
Y	US 2 272 122 A (JOHN LEE) 3 February 1942 (1942-02-03) claims ---	1-10
	--- -/--	



Further documents are listed in the continuation of box C.



Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents:

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

T later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

X document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

Y document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

& document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

21 October 2003

Date of mailing of the international search report

27/10/2003

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
 NL - 2280 HV Rijswijk
 Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
 Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Bonnevalle, E

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP 03/07600

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	GB 788 301 A (HOFFMANN LA ROCHE) 23 December 1957 (1957-12-23) cited in the application claims 1-3 -----	1-10

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Publication No

PCT/EP 03/07600

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 0798039	A	01-10-1997	DE 19611976 A1 AT 243072 T CA 2201014 A1 CN 1168812 A ,B DE 59710290 D1 EP 0798039 A2 JP 10005575 A US 5939589 A	02-10-1997 15-07-2003 26-09-1997 31-12-1997 24-07-2003 01-10-1997 13-01-1998 17-08-1999
EP 0947493	A	06-10-1999	DE 19814879 A1 AT 226930 T CN 1234385 A DE 59903222 D1 DK 947493 T3 EP 0947493 A1 ES 2186267 T3 JP 11349517 A PT 947493 T SI 947493 T1 US 6150564 A US 6369277 B1	07-10-1999 15-11-2002 10-11-1999 05-12-2002 30-12-2002 06-10-1999 01-05-2003 21-12-1999 31-03-2003 30-04-2003 21-11-2000 09-04-2002
DD 226872	A	04-09-1985	DD 226872 A1	04-09-1985
US 2272122	A	03-02-1942	NONE	
GB 788301	A	23-12-1957	NONE	

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
 IPK 7 C07C45/62 C07C49/04

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
 IPK 7 C07C

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der Internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
Y	EP 0 798 039 A (BASF AG) 1. Oktober 1997 (1997-10-01) in der Anmeldung erwähnt das ganze Dokument ---	1-10
Y	EP 0 947 493 A (BASF AG) 6. Oktober 1999 (1999-10-06) das ganze Dokument ---	1-10
Y	DD 226 872 A (BITTERFELD CHEMIE) 4. September 1985 (1985-09-04) Ansprüche; Abbildung 1 ---	1-10
Y	US 2 272 122 A (JOHN LEE) 3. Februar 1942 (1942-02-03) Ansprüche ---	1-10
	--- -/--	

☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

A Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

E älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

L Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

O Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

P Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

T Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

X Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

Y Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

G Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

21. Oktober 2003

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

27/10/2003

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde
 Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
 NL - 2280 HV Rijswijk
 Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
 Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Bonnevalle, E

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
Y	GB 788 301 A (HOFFMANN LA ROCHE) 23. Dezember 1957 (1957-12-23) in der Anmeldung erwähnt Ansprüche 1-3 -----	1-10

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationale Anzeichen

PCT/EP 03/07600

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
EP 0798039	A	01-10-1997	DE	19611976 A1	02-10-1997
			AT	243072 T	15-07-2003
			CA	2201014 A1	26-09-1997
			CN	1168812 A ,B	31-12-1997
			DE	59710290 D1	24-07-2003
			EP	0798039 A2	01-10-1997
			JP	10005575 A	13-01-1998
			US	5939589 A	17-08-1999
EP 0947493	A	06-10-1999	DE	19814879 A1	07-10-1999
			AT	226930 T	15-11-2002
			CN	1234385 A	10-11-1999
			DE	59903222 D1	05-12-2002
			DK	947493 T3	30-12-2002
			EP	0947493 A1	06-10-1999
			ES	2186267 T3	01-05-2003
			JP	11349517 A	21-12-1999
			PT	947493 T	31-03-2003
			SI	947493 T1	30-04-2003
			US	6150564 A	21-11-2000
			US	6369277 B1	09-04-2002
DD 226872	A	04-09-1985	DD	226872 A1	04-09-1985
US 2272122	A	03-02-1942	KEINE		
GB 788301	A	23-12-1957	KEINE		